

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-16383

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月21日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
7/26A 7215-5D  
7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-121481

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者	内 田	正 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	太 田	威 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 岡	一 己	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	河 原	克 巳	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜を備えた光記録媒体において、

前記記録薄膜には、窒素が含有されていることを特徴とする光記録媒体。

- (2) 請求項1記載の光記録媒体であって、

前記記録薄膜は、Te、Ge、Sbからなる材料を用いることを特徴とする光記録媒体。

- (3) 記録薄膜をスパッタ法により形成する光記録媒体の製造方法において、

スパッタ装置内に導入するガスとして、アルゴンガスと窒素ガスとから成る混合ガスを用い、前記記録薄膜内に窒素を含有させるようにしたこと

を特徴とする光記録媒体の製造方法。

- (4) 透明基板の一方の面に、第一の誘電体層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、第二の誘電体層と、反射層とを順次形成した光記録媒体において、

前記記録薄膜には、窒素が含有されていることを特徴とする光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はレーザービーム等により、情報を高密度、大容量で記録、再生、消去できる光記録媒体及びその製造方法に関するものである。

## 従来の技術

光記録用ディスクとしては、記録、再生が可能な追記型ディスクと、記録、再生のみならず、消去も可能な可逆型ディスクとがある。

上記追記型ディスクの記録材料としては、 $\text{Te}$ と $\text{TeO}_x$ を主成分としアモルファスから結晶にのみ変化する(結晶からアモルファスには変化しない) $\text{TeO}_x$  ( $0 < x < 2.0$ ) 薄膜を用いたものがある。

一方、上記可逆型ディスクの記録材料としては、希土類と遷移元素とから成る光磁気メモリ材料が主流であるが、近年、レーザ光により記録薄膜を加熱、熔融し、急冷することにより非晶質化して情報を記録する一方、これを加熱し徐冷することにより結晶化して情報を消去することができる相変化型光メモリ材料が研究されている。

上記相変化型光メモリ材料としては、S. R. Ovshinsky (エス・アール・オブシンスキー) 氏等が提案したカルコゲン材料 $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ 、 $\text{Sb}_{1-x}\text{S}_x$ 等が知られている。また、 $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ や $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$ 、或いは $\text{Sb}_{1-x}\text{Se}_x$ 等カルコゲン元素と周期律表第V族若しくはGe等の第IV族元素等の組み合わせからなる薄膜等が広く知られている。これらの記録薄膜をレーザ光ガイド用の

溝を設けた基板に形成することにより、光ディスクとして用いることができる。

ここで、上記記録ディスクにレーザ光を照射して、情報を記録、消去するには、記録ディスクの記録薄膜を予め結晶化させておく。そして、情報に対応させて強度変調を施した径約 $1\mu\text{m}$ のレーザ光を、回転状態にある記録ディスクに照射する。そうすると、ピークパワーレーザ光照射部位は、記録薄膜の融点以上に昇温し、更に急冷されるため、非晶質化したマークとして情報が記録される。一方、上記変調パイアスパワーレーザ光照射部位を記録薄膜の結晶化温度以上、融点以下に昇温すると、既記録信号情報を消去する働ことができるので、オーバーライトすることが可能である。このように、記録薄膜はレーザ光によって融点以上に昇温し、また結晶化温度以上に昇温されるようなサイクルが繰り返される。このため、記録薄膜の下面および上面に、耐熱性のすぐれた誘電体層を基板および接着層に対する保護層として設けているのが一般的である。そして、これらの誘電

体層の熱伝導特性により、記録薄膜の昇温、急冷、徐冷の特性が変化するので、誘電体層の材質や、層構成を選択することによって記録及び消去の特性が決定される。

発明が解決しようとする課題

ところで、相変化型光メモリ材料から成る記録薄膜を用いた光記録用ディスクは、記録、消去の繰り返し特性と消去特性とに劣るという課題を有している。それぞれの内容について、以下に詳述する。

#### (1) 記録、消去の繰り返し特性に関する課題。

① 記録、消去時に加熱、冷却を多数回の繰り返すため、ディスク基板あるいは保護層に熱的な損傷が生じ、これによってノイズが増大する。

② このような損傷が無い場合であっても、加熱、冷却の繰り返しによる保護層の膨動によって、記録薄膜材料がディスク回転方向の案内溝に沿って移動し、やはりノイズが増大する。

#### (2) 記録、消去特性に関する課題。

$\text{Te}$ を含む非晶質膜の融点は、代表的なもので

$400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ と広い温度範囲にあり、この記録薄膜にレーザ光を照射し、昇温、徐冷することにより結晶化することができる。この場合の温度は、一般的に融点より低い結晶化温度領域である。一方、この結晶化した膜に高いパワーレベルのレーザ光を照射してその融点以上に加熱してその部分を熔融させ、更に急冷させると、再度非晶質化してマークが形成できる。

ところでこの場合、記録マークとして非晶質化したものを選択すると、この記録マークは記録薄膜を熔融し、更に急冷することにより形成されるものであるから、冷却速度が速いほど非晶質状態の均一なものが得られ信号振幅が向上する。ところが、従来の光記録媒体では冷却速度が遅いため、記録マークの中心部と周辺部との間で非晶質化の程度に差が発生し、信号振幅が低下する。

一方、記録マークを消去する際には、レーザ光を照射して再度結晶化し、上記記録マークを消去する必要があるが、この場合マークが均一に結晶化すれば消去特性は向上する。しかしながら、従

来の光記録媒体では上述の如く記録マークが不均一であるため、消去状態も不均一となる。このため、消去特性が低下する。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、繰り返し特性及び記録、消去特性に優れた光記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜を備えた光記録媒体において、前記記録薄膜には、窒素が含有されていることを特徴とする。

また、本発明は、記録薄膜をスパッタ法により形成する光記録媒体の製造方法において、スパッタ装置内に導入するガスとして、アルゴンガスと窒素ガスとから成る混合ガスを用い、前記記録薄膜

内に窒素を含有させるようにしたことを特徴とする。

更に、本発明は、透明基板の一方の面に、第一の誘電体層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、第二の誘電体層と、反射層とを順次形成した光記録媒体において、前記記録薄膜には、窒素が含有されていることを特徴とする。

#### 作 用

上記第1発明の如く、記録薄膜（例えばTe, Ge, Sbから成る）として、窒素を含ませた材料を用いれば、記録消去の繰り返しの伴う保護層の剥動によって記録薄膜材料が案内溝に沿って移動するという現象を抑制することができる。これによって、下記実施例の実験で示すように、記録、消去の繰り返し特性を向上することができる。

また、このような記録薄膜は、第2発明に示す方法により作製される。

更に、第3発明の如く、透明基板の一方の面に、第1誘電体層と、記録薄膜と、第2誘電体層と、反射層とが順次に形成され、且つ上記第2誘電体層の膜厚が第1誘電体層の膜厚より薄くなるような構造であれば、金属層からなる反射層と記録薄膜を近づけることができるので、記録薄膜を急冷することが可能となり、これによって記録マークが均一な非晶質状態となる。加えて、記録マークが均一な非晶質状態であれば、消去時に結晶が不均一な状態となるのを防止することができる。これらのことから、記録、消去特性を向上させることができる。

#### 実 施 例

本発明の一実施例を、第1図に基づいて、以下に説明する。

ポリカーボネイト等の樹脂から成るディスク基板1の表面には、 $ZnS-SiO_2$ の混合膜（膜厚：約150nm）から成る第1誘電体層2と、

Te-Ge-Sbからなる合金に窒素が含有された薄膜（膜厚：約30nm）から成る記録薄膜3と、上記第1誘電体層2と同材質（膜厚：約20nm）で構成された第2誘電体層4と、Al合金（膜厚：約60nm）から成る反射層5とが、真空蒸着方或いはスパッタ法により形成されている。また、上記反射層5の表面には、接着剤層7により固定された保護板6が設けられている。尚、上記構造のディスクを用いて記録、消去及び再生を行うには、ディスク基板1側（図中、矢印A方向）から、情報に応じて強度変調を施したレーザ光を照射したり、或いはレーザ光の反射光を検出することにより行う。

ここで、本実施例においては、第1及び第2誘電体層2・4、記録薄膜3、反射層5とをスパッタ法により形成しているが、この際、以下の事項に留意すべきである。

（記録薄膜3の形成における留意点）

記録薄膜3を形成する場合には、スパッタ雰囲気として、不活性ガスであるアルゴンガスと反応

性ガスである窒素ガスとから成る混合ガスを用いるが、上記窒素ガスの分圧が記録薄膜3の特性或いは膜質を左右する。そこで、種々の実験を行ったところ、スパッタ時の窒素分圧は $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  Torrの範囲が適当であることが認められた。これは、窒素分圧が $1.0 \times 10^{-3}$  Torrよりも小さいと、アルゴンガスと窒素ガスとの混合ガスによるスパッタの効果が半減する。即ち、Te, Ge, Sbからなる記録薄膜に含有される窒素量が少なくなるため、余り繰返し特性を向上させることができない。一方、窒素分圧が $1.0 \times 10^{-4}$  Torrを超えると、記録薄膜の屈折率等、光学的な特性が変化したり、結晶化速度、非晶質化速度等、記録消去にかかわる基本的な特性が変化するため、実用化する上で好ましくない。したがって、窒素分圧としては、上記の範囲が適当である。

#### (両誘電体層2・4形成における留意点)

##### ① SiO<sub>2</sub>の比率における留意点

上記実施例では、第1及び第2の誘電体層2・

4としてZnS-SiO<sub>2</sub>混合膜(SiO<sub>2</sub>の比率:20mol%)を用いているが、SiO<sub>2</sub>の比率によりディスクの特性が変化する。そこで、SiO<sub>2</sub>の比率を変えて実験を行ったところ、SiO<sub>2</sub>の比率は5~40mol%の範囲が適当であることが認められた。これは、SiO<sub>2</sub>の比率を5mol%以下にすると、ZnSにSiO<sub>2</sub>を混合したときに得られる効果、即ち結晶粒径を小さくするという効果が小さくなる。一方、50mol%以上にすると、割れ易いというSiO<sub>2</sub>膜の性質が大きくなって、実用上好ましくない。したがって、SiO<sub>2</sub>の比率としては、上記の範囲が適当である。

##### ② 第2誘電体層4の膜厚における留意点

上記実施例においては、第1誘電体層2の膜厚は150nmであるのに対して、第2誘電体層4の膜厚は約20nmであり、第1誘電体層2に比べて極めて薄くなるように構成している。ところで、第2誘電体層4の膜厚によりディスクの特性が変化する。そこで、第2誘電体層4の膜厚を変

えて実験を行ったところ、第2誘電体層4の膜厚は30nm以下が適当であることが認められた。これは、第2誘電体層4を薄くすると、熱拡散層としての働きを有する反射層5と記録薄膜3との距離が小さくなり、記録、消去時の記録薄膜3の熱が反射層5に伝達され易くなるため、記録薄膜3を急冷することができるという理由による。

#### (実験)

本実施例のディスク構成(外径130mm)で、回転数1800rpm、線速度8m/secで $f_1 = 3.43$  MHzの信号、 $f_2 = 1.0$  MHzの信号のオーバーライト特性を測定した。尚、オーバーライトは、1個のサークルスポットで約1 $\mu$ mのレーザ光により、高いパワーレベル16mW、低いパワーレベル8mWの間の変調で、高いパワーレベルで非晶質化マークを形成し、低いパワーレベルで非晶質化マークを結晶化して消去する同時消録の方法で行った。

この結果、記録信号のC/N比としては55dB以上が得られ、また消去特性としてはオーバー

ライト消去率30dB以上が得られ、従来の光記録媒体に比べて記録、消去特性が向上する。

また、オーバーライトのサイクル特性については、特にビットエラーレイトの特性を測定した結果、従来に比べて10倍程度の寿命を有することが確認された。

尚、前記ディスク基板1はあらかじめレーザ光案内用の溝を形成した樹脂基板あるいは2P法で溝を形成したガラス板、ガラス板に直接溝を形成した基板であってもよい。

#### 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、記録薄膜に窒素を含ませているので、記録、消去の繰返しに伴い保護層の脈動が発生しても、記録薄膜材料が案内溝に沿って移動するのを抑制することができる。これによって、繰返し特性を向上することが可能となる。

また、記録薄膜と金属層からなる反射層との間に形成された第2誘電体層を薄くすると、反射層と記録薄膜との距離が小さくなるため、記録薄膜

を急冷することが可能となる。これにより、熱衝撃が低減するので繰返し特性が向上すると共に、記録マークが均一化して消去特性の向上をはかることができる等の効果を奏する。

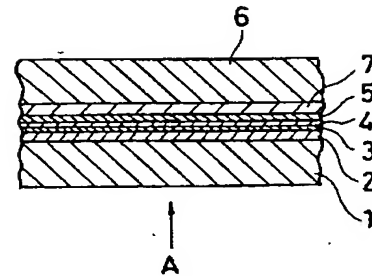
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体の構造を示す断面図である。

1…ディスク基板、2…第1誘電体層、3…記録薄膜、4…第2誘電体層、5…反射層、6…保護層、7…接着剤層。

代理人： 弁理士 中島司朗

第1図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-016383

(43)Date of publication of application : 21.01.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11B 7/26

(21)Application number : 02-121481

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 10.05.1990

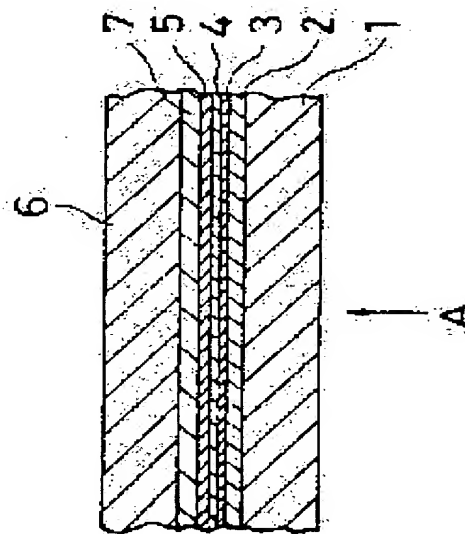
(72)Inventor : UCHIDA MASAMI  
OTA TAKEO  
YOSHIOKA KAZUMI  
KAWAHARA KATSUMI

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make a repetitive characteristic of recording and erasing excellent by a method wherein a recording thin film containing nitrogen which becomes amorphous by raising temperature to a melting point or higher by irradiation of laser beams to be melted and further by rapidly cooling, is formed on a base material.

CONSTITUTION: A first dielectric layer 2 consisting of ZnS-SiO<sub>2</sub>, a recording thin film 3 consisting of Te-Ge-Sb and containing nitrogen, a second dielectric layer 4 of the same material as the layer 2, and a reflection layer 5 consisting of Al alloy are formed by using a sputtering method and others on a disk substrate 1 consisting of resins of polycarbonate or the like. Then, a protective layer 6 is laminated by an adhesive layer on a surface of the reflection layer 5 to form an optical recording medium. In order to perform recording, erasing, and reproduction by using this optical recording medium, laser beams of which intensity is modulated according to information from the substrate 1 side (side A) are radiated to perform this process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office